

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO CORPO HÍDRICO DO RIO TIBAGI NA REGIÃO DE PONTA GROSSA UTILIZANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Ciro Maurício Zimmermann

Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa, Av. Monteiro Lobato, s/n - km 04, 84016-210 Ponta Grossa – PR, Brasil

Orliney Maciel Guimarães* e Patricio Guillermo Peralta-Zamora

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 18/12/07; aceito em 17/4/08; publicado na web em 22/9/08

EVALUATION OF THE QUALITY OF THE WATER BODY OF THE TIBAGI RIVER IN THE REGION OF PONTA GROSSA USING PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA). The aim of this paper was to evaluate alterations in the quality of the water of the Tibagi River caused by the urban and industrial activities in the region of Ponta Grossa. The study involved the monitoring of physico-chemical and microbiological parameters of the water body, which were evaluated by a principal components analysis routine. Sample collections were carried out monthly during one year (October of 2005 to September of 2006), at 3 sampling points: upstream and downstream of the industrial district and downstream from the city of Ponta Grossa. The principal components analysis showed the effect of point sources associated with industrial activity, which contribute to the rise of total concentration of ammoniacal nitrogen and the reduction of dissolved oxygen in the studied region.

Keywords: Tibagi River; PCA; water quality.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e social de qualquer país está fundamentado na disponibilidade de água de boa qualidade e na sua capacidade de conservação e proteção dos mananciais.¹ Deste ponto de vista, aspectos relacionados com qualidade apresentam-se tão ou mais importantes que aqueles envolvendo apenas questões relacionadas com a quantidade de água disponível.

A poluição das águas é principalmente fruto de um conjunto de atividades humanas, sendo que os poluentes alcançam águas superficiais e subterrâneas de formas diversas. Este aporte é arbitrariamente classificado como pontual e difuso, principalmente para efeito de legislação.

Fontes pontuais compreendem a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgotos, entre outras. Estas fontes são de identificação fácil e podem ser monitoradas e regulamentadas. Ao contrário, as fontes difusas apresentam características bastante diferenciadas, espalham-se por inúmeros locais e são particularmente difíceis de serem determinadas, em função das características intermitentes das suas descargas e também pela abrangência sobre extensas áreas agrícolas e urbanas.²

A quantificação da carga poluidora que aporta a um corpo d'água é um elemento fundamental para qualquer manejo que objetive a conservação e o uso sustentável da água. Através da análise integrada entre os dados de qualidade da água e as características de uso e ocupação do solo em uma bacia hidrográfica, juntamente com a distribuição da população urbana e a disponibilidade de infra-estrutura urbana e industrial, torna-se possível definir relações de causa e efeito entre as condições de ocupação da bacia e a qualidade da água.³

As diferentes formas de aporte tornam, na prática, inexecutável uma análise sistemática de todos os poluentes que possam estar presentes nas águas superficiais. Portanto, são selecionados parâmetros físicos, químicos e microbiológicos mais representativos, em geral,

expressos por valores adequados a índices de qualidades, que são monitorados sistematicamente em estações de amostragem.

De maneira geral, observa-se uma grande dificuldade para avaliar as tendências temporais e espaciais da qualidade da água, utilizando-se os dados de caracterização disponíveis. Os principais motivos para este problema estão representados por procedimentos não uniformizados de amostragens, pela natureza arbitrária das amostragens e pelo fracasso generalizado no cálculo da variabilidade das condições históricas da qualidade, decorrente do fenômeno hidrológico.⁴

As cargas de poluentes medidas nas seções de controle de qualidade da água são bem menores que os valores previstos. As cargas de contaminantes, sejam de fontes pontuais ou de fontes difusas, sofrem algum tipo ou grau de redução entre a fonte emitente e a chegada ao corpo principal, onde é medida. Na realidade, esta atenuação ocorre nos arroios e canais que conduzem as drenagens contaminadas e, posteriormente, pelo poder de atenuação do próprio corpo d'água.⁵

O presente trabalho apresentou como principal objetivo avaliar o impacto ambiental causado pelas atividades industriais e urbanas sobre a qualidade das águas do Rio Tibagi, utilizando-se ferramentas multivariadas (análise de componentes principais - PCA) para interpretação de resultados físico-químicos e microbiológicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Pontos de amostragem

Para realização do trabalho foram selecionados 3 pontos de amostragem, localizados na bacia hidrográfica do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa. As amostras de águas superficiais foram coletadas durante um ano, no período entre outubro de 2005 e setembro de 2006, em pontos situados: a montante do distrito industrial de Ponta Grossa, região de intensa atividade agrícola e pecuária (ponto1), a jusante do distrito industrial (ponto 2) e na primeira estação de monitoramento do Rio Tibagi, denominada TI01-6444400 Uvaia, localizada a aproximadamente 36 km a jusante da cidade de Ponta

*e-mail: orliney@quimica.ufpr.br

Grossa (ponto 3).

A localização dos pontos de amostragem é apresentada na Figura 1.

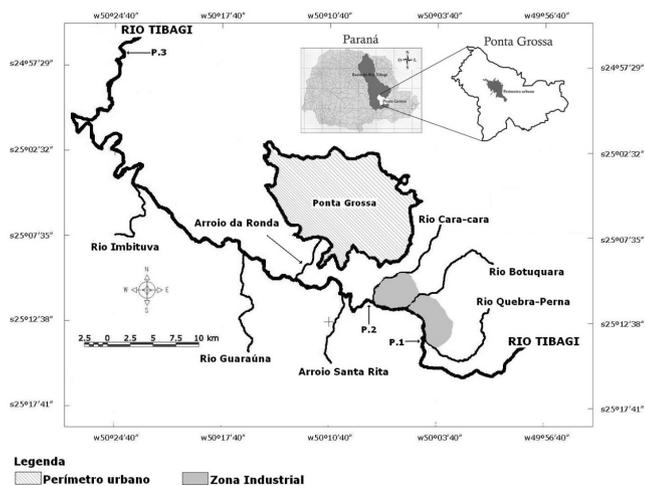


Figura 1. Localização da área de estudo na região de Ponta Grossa/PR e na bacia do Rio Tibagi, indicando os pontos de amostragem. Em destaque Ponto 1 ($25^{\circ}13'32''$ S $50^{\circ}04'28''$ W) nascente do Rio Tibagi, Ponto 2 ($25^{\circ}11'12''$ S $50^{\circ}08'04''$ W) a jusante do distrito industrial de Ponta Grossa e Ponto 3 ($25^{\circ}04'32''$ S $50^{\circ}23'20''$ W) estação pluviométrica TI 6444400, primeiro ponto de monitoramento do Rio Tibagi desde a nascente

Amostragem

As amostras das águas naturais foram coletadas diretamente em frascos de polietileno e vidro, previamente ambientados com a própria água a ser coletada. Foram coletadas aproximadamente a 20 cm de profundidade, emergindo contra corrente. As coletas foram realizadas por, pelo menos, duas pessoas, sendo uma responsável pela coleta e outra pela manipulação e estocagem. Os frascos contendo as amostras foram ensacados e armazenados em caixa de isopor preenchida com gelo. As amostras foram mantidas resfriadas durante todo o trabalho de campo, de maneira a minimizar a atividade biológica, principalmente na avaliação de DBO_5 e coliformes fecais.⁶

Parâmetros analisados

Com exceção de DBO_5 e coliformes fecais, todas as análises foram realizadas em triplicata, utilizando-se metodologias recomendadas pela APHA.⁷

Oxigênio dissolvido (OD), turbidez (Tb) e temperatura (T) foram medidos em campo utilizando-se analisador multi-elemento TOA WQC-20.

O pH foi determinado potenciométricamente, utilizando-se potenciômetro digital Tecnal, modelo TEC2.

Na avaliação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) o teor de oxigênio dissolvido foi medido utilizando-se sistema Oxi-top® (Merck).

Sólidos totais (St) foram determinados gravimetricamente, após secagem da amostra por um período de 2 h a temperatura de 105°C .

Fósforo total (Ft) foi determinado por método espectrofotométrico, fundamentado em digestão ácida da amostra e posterior tratamento com ácido ascórbico (quantificação em 880 nm).

Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi determinado por método semimicro Kjeldahl, constituído de etapas de digestão ácida, destilação e quantificação titulométrica com ácido sulfúrico $0,0200\text{ mol L}^{-1}$.

Nitrogênio amoniacal ($\text{N}(\text{NH}_3)$) foi determinado por método espectrofotométrico, fundamentado na reação com nitroprussiato de sódio e quantificação em 640 nm.

Nitrogênio de nitritos ($\text{N}(\text{NO}_2)$) foi determinado por método espectrofotométrico, fundamentado em reação com sulfanilamina e $n(1\text{-naftil})$ etilenodiamina, seguido de quantificação em 543 nm.

Nitrogênio de nitratos ($\text{N}(\text{NO}_3)$) foi determinado por método espectrofotométrico, fundamentado em redução preliminar em coluna de cádmio e posterior tratamento com sulfanilamina e $n(1\text{-naftil})$ etilenodiamina.

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada espectrofotometricamente (600 nm), utilizando-se procedimento de digestão em tubo fechado.

O teor de cloretos (Cl) foi determinado titulometricamente, utilizando-se o método de Mohr.

O número mais provável (NMP) de coliformes fecais (Cf) foi determinado pela técnica de tubos múltiplos.

Os dados de vazão e precipitação acumulada mensal foram adquiridos junto à SUDERHSA (Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) e SIMEPAR (Sistema de Meteorologia do Paraná).

Análise dos dados

As análises de PCA foram realizadas utilizando-se o programa PLS-Toolbox 1.5, operando em ambiente Matlab 6.5. Para análise estatística e montagem de matrizes de dados utilizou-se o software Origin 6.1®. Antes de processados, os dados foram autoescalados por métodos convencionais.^{8,9}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rio Tibagi

A bacia hidrográfica do Tibagi nasce no município de Palmeira, no segundo Planalto Paranaense, a 1.150 m de altitude. Percorre 550 km até sua foz, no terceiro planalto, a uma altitude de 334 m, depositando suas águas na bacia do Rio Parapanema, divisa com o estado de São Paulo. Este desnível (800 m) caracteriza um rio de forte correnteza, o que explica a origem indígena do seu nome (Tibagi: rio de correnteza).

As captações de água para abastecimento no corpo principal do Rio Tibagi estão localizadas em Telêmaco Borba, Tibagi, Cambé e Londrina. A Bacia é relativamente industrializada, com pólos industriais em Londrina e Ponta Grossa.¹⁰

Na região de Ponta Grossa, o Rio Tibagi tem como afluentes os Rios Quebra-perna, Botuquara, Caracará e o Arroio da Ronda, todos situados na margem direita, e os Rios Caniú, Guaraúna, Imbituva e Arroio Santa Rita, situados em áreas que desenvolvem agricultura e pecuária.

Durante o seu percurso, o rio sofre a primeira carga de efluentes no distrito industrial da cidade de Ponta Grossa, com atividades que iniciaram na década de 70. Basicamente, o distrito industrial abriga atividades agroindustriais, além de poucas indústrias de pequeno porte e natureza diversificada. Dentre as mais importantes é possível destacar três esmagadoras de soja, um moinho de trigo, um laticínio, uma fábrica de embalagens longa vida e uma cervejaria, responsáveis por uma carga de resíduos da ordem de 2000 kg de DBO/dia .¹¹

O principal pólo industrial da bacia do Rio Tibagi é representado pelas cidades de Londrina, com uma concentração de mais de 50% de empresas, e de Ponta Grossa, que representa 11%. Até 2015, o setor industrial poderá ser ampliado, principalmente nas regiões de Londrina e Ponta Grossa, fator que obriga a busca de condições que

permitam otimizar o uso da água e viabilizar o desenvolvimento regional auto-sustentado. No presente momento, estima-se em cerca de 95% o acréscimo na demanda de água para esta região.¹²

A avaliação da situação da quantidade e qualidade das águas superficiais e subterrâneas da Bacia, juntamente com as condições ecológicas em que ela se encontra são fatores fundamentais para subsidiar o gerenciamento dos recursos hídricos. Assim, a equipe técnica da Agência deverá definir trechos de corpos hídricos com situação de qualidade de água comprometida, em especial nas regiões de Ponta Grossa e Londrina. Para tanto, deverá se valer das informações do índice de qualidade da água (IQA), disponível na SUDERHSA e de estudos de qualidade da água efetuados pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP).^{11,12}

De acordo com a SUDERHSA, que faz o monitoramento da Bacia do Rio Tibagi desde 1987, existem 8 estações de coleta de amostras na Bacia. A primeira (TI01-6444400 Uvaia-Rio Tibagi) localiza-se a aproximadamente 36 km da cidade de Ponta Grossa e permite avaliar a carga residual de toda a cidade. Estimada em 14.573 kg de DBO/dia (2005), esta carga permite a classificação da região como “moderadamente comprometida”, equivalendo a rio de classe II.¹¹

Durante o seu percurso, a carga de resíduos urbanos e industriais sofre significativa atenuação, principalmente em função dos processos de autodepuração e dos aportes de afluentes menos impactados. Por este motivo, a avaliação específica das condições da qualidade na região de Ponta Grossa é extremamente dificultada.

Atualmente, o conflito mais polêmico envolvendo a Bacia diz respeito à construção de uma Usina Hidrelétrica (UH) em São Jerônimo da Serra, no curso médio do Tibagi.¹³ O Plano do Setor Elétrico Nacional até 2015 prevê a construção de 7 usinas hidrelétricas pela companhia paranaense de energia elétrica no Rio Tibagi e em 5 áreas indígenas, nos municípios de Ortigueira, Tamarana e São Jerônimo da Serra (duas reservas: uma de 410 habitantes e 3.751 ha e outra de 265 habitantes e 1.339 ha). A construção de usinas hidrelétricas acarreta impactos significativos sobre o meio ambiente, cuja dinâmica espaço-temporal de propagação se manifesta tanto na área do lago artificial, como no rio a jusante à represa. Em ambos os casos, esses impactos atingem os meios físico, biótico, social e econômico com uma propagação a curto, médio e longo prazos.¹⁴

Caracterização físico-química e microbiológica

A qualidade das águas é avaliada levando-se em conta uma série de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, ensaios de custo elevado e de difícil execução. Uma vez que esta bateria de ensaios costuma ser aplicada a um grande número de amostras, colhidas em estações e períodos diferentes, a obtenção de grandes volumes de informações é um fato corrente, assim como as dificuldades encontradas na sua interpretação.¹⁵

Em geral, a interpretação destes dados é realizada de maneira univariada (analisando-se uma variável por vez), ou estudando-se correlações entre, no máximo, duas ou três variáveis. Logicamente que, por se tratar de sistemas naturais em que as variáveis costumam interagir fortemente, esta aproximação univariada é inadequada para uma correta interpretação dos resultados, o que dificulta a avaliação temporal e sazonal sobre as principais fontes de poluição pontuais e difusas.¹⁶⁻¹⁸

Para tarefas como esta, a quimiometria oferece um conjunto de ferramentas multivariadas, dentre as quais se destaca a análise de componentes principais (PCA). A PCA pode ser considerada como uma ferramenta de compressão, que permite diminuir a dimensionalidade da matriz de dados, facilitando, conseqüentemente, a sua visualização. Em geral, espera-se que um menor número de componentes principais possa explicar a maior parte da variância dos dados originais, sem

perda de informação relevante.¹⁹

Os resultados da caracterização físico-química e bacteriológica das águas do Rio Tibagi, nos 3 pontos amostrados, são apresentados na Tabela 1S (Material Suplementar).

No processamento dos resultados deste trabalho, duas componentes principais permitiram representar aproximadamente 66% da variância dos dados originais, podendo ser utilizadas para verificar semelhanças e diferenças dentro do conjunto amostral.

Na Figura 2 se apresenta o gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) associados aos resultados do ponto 1, representação que demonstra a capacidade da primeira componente principal (PC1) para discriminar amostras em função da sazonalidade. À direita localizam-se as amostras relativas ao período de maior precipitação, as quais são discriminadas por influência dos parâmetros sólidos totais, turbidez, DBO₅, coliformes fecais, nitrogênio total, nitrogênio nitrato, nitrogênio nitrito, nitrogênio orgânico, NTK, fósforo total, cloreto, precipitação mensal, vazão, temperatura do ar e da água.

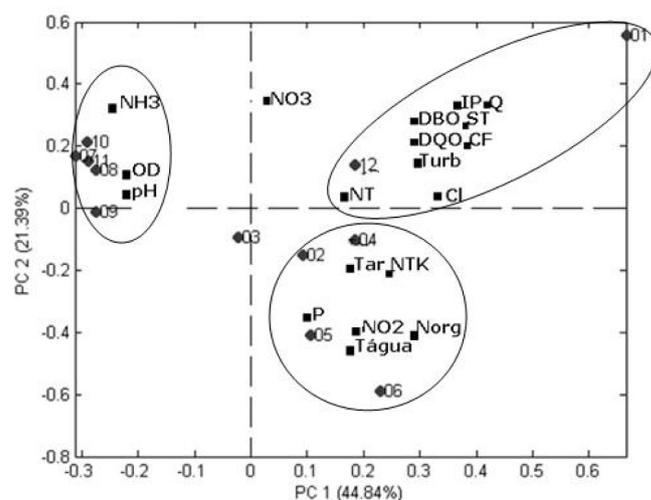


Figura 2. Gráfico biplot de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais no ponto 1 de amostragem, a montante da cidade de Ponta Grossa

À esquerda da PC1 localizam-se as amostras relativas ao período de abril a agosto, em que ocorreram as menores precipitações observadas na região. Estas amostras foram discriminadas pela elevação da concentração de oxigênio dissolvido, com teores que variaram de 6,9 a 8,0 mg L⁻¹, pH e nitrogênio amoniacal, cujos valores mais elevados foram nos 2 meses de menor precipitação na região, demonstrando que neste período a influência de fontes pontuais decorrentes de esgotos domésticos, descargas industriais e efluentes de aterros sanitários não compromete as águas do Rio Tibagi, neste ponto de amostragem.

A segunda componente principal (PC2) explicou 21,39% da variância total dos dados, sendo responsável pela separação das amostras em função da temperatura da água. Na variação positiva, acima da linha horizontal, localizam-se as amostras 1 e 12, relativas aos meses de outubro/2005 e setembro/2006 (época em que a precipitação acumulada ultrapassou 200 mm mensais). Estas amostras foram discriminadas pelos parâmetros de DBO, DQO, coliformes fecais, cloreto, sólidos totais, turbidez, nitrogênio total e nitrogênio nitrato, relacionados com a precipitação mensal e vazão. A elevação desses parâmetros está diretamente relacionada com o carreamento de cargas difusas, principalmente originadas pelas atividades agrícolas e pecuárias características da região. Estas cargas são geradas de forma

mg L⁻¹). Estas elevadas taxas de nitrogênio amoniacal provocaram a redução da taxa de oxigenação, cuja variação ficou entre 4,8 e 5,2 mg L⁻¹, chegando ao limite de um rio classificado como classe II. Este comportamento pode ser atribuído ao aporte de fontes pontuais, relativas ao distrito industrial de Ponta Grossa.

Neste mesmo período de coleta se observa similaridade das amostras 7, 8, 9, 10 e 11 com as amostras 31, 32, 33, 34 e 35, relativas aos pontos 1 e 3, respectivamente. Estas amostras são discriminadas pela elevação da taxa de oxigenação, o que evidencia que estes pontos não foram afetados por fontes pontuais de poluição. Com exceção da amostra 1, influenciada pela precipitação elevada na região, todas as amostras do ponto 1 foram discriminadas pelos altos teores de oxigênio dissolvido, os quais sofreram uma variação de 6,7 a 8,0 mg L⁻¹ durante todo o período de coleta. Trata-se de uma característica que atesta a boa qualidade das águas do Rio Tibagi que chegam à região de Ponta Grossa.

À direita do gráfico (PC1) encontram-se as amostras relativas ao período de maior precipitação na região. Em destaque a amostra 13 do ponto 2, discriminada pelos maiores valores de coliformes fecais e cloreto, e a amostra 24, influenciada por DBO, NT e NTK, o que caracteriza que neste ponto do rio a influência das fontes difusas foi mais acentuada. Neste mesmo período encontram-se as amostras 25 e 36, relativas ao ponto 3, discriminadas pelos seguintes parâmetros, respectivamente, turbidez, sólidos totais, fósforo total, nitrogênio orgânico, precipitação mensal e vazão.

Ainda à direita da CP1, mais próximo ao centro, estão as amostras relativas aos pontos 2 e 3, período de verão (novembro a março/06), discriminadas pelas temperaturas da água e do ar, teores de nitrogênio nítrico e nítrico, formas mais oxidadas do nitrogênio, que não exercem influência ambiental impactante, provavelmente, originadas de atividades agrícolas intensas na região nesta época do ano.

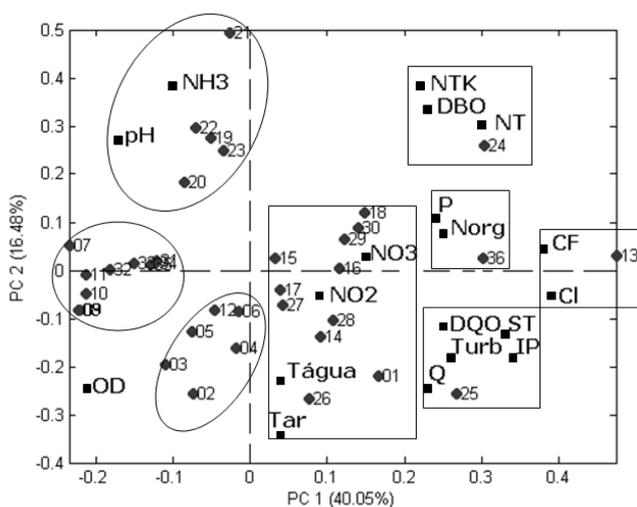


Figura 5. Gráfico biplot de escores e pesos (loadings) para as duas primeiras componentes principais para os 3 pontos de amostragem

Os resultados obtidos demonstram a facilidade com que o sistema multivariado (PCA) permite extrair informações relevantes a partir de um volumoso conjunto de dados. A identificação de parâmetros redundantes, amostras anômalas e o causal das anomalias são operações extremamente facilitadas, quando a dimensionalidade do conjunto pode ser diminuída, sem perda de informação relevante.

Através da análise dos 3 pontos amostrados ficou evidenciada a separação das amostras relativas ao período de maior pluviosidade, o que elevou os parâmetros ambientais originados de fontes difusas,

como DBO, coliformes fecais, cloreto, nitrogênio total e NTK, com valores superiores encontrados no ponto 2.

Foi possível observar que no período de verão ocorre o aumento da concentração de nitrogênio-nitrito e nítrico, justificado pela intensa atividade agrícola registrada na região, com valores superiores encontrados nos pontos 2 e 3.

Comparando-se os pontos 1 e 3 no período de menor pluviosidade, observa-se que ocorreu a separação das amostras evidenciada pela elevação dos teores de oxigênio dissolvido, demonstrando que neste período os pontos amostrados não sofrem influências pontuais a montante e a jusante da cidade de Ponta Grossa. Ao contrário, o ponto 2 manifesta influência das cargas industriais, apresentando baixos valores de oxigênio dissolvido e elevados valores de nitrogênio amoniacal, o que caracteriza águas recém-poluídas. O aumento de nitrogênio amoniacal e a redução da concentração de oxigênio dissolvido trazem preocupações em relação à preservação da vida aquática.²²

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram a facilidade com que o sistema multivariado (PCA) permite extrair informações relevantes, a partir de um volumoso conjunto de dados, com discriminação de amostras em função do período sazonal e influenciado principalmente por precipitação mensal, assim como pelos parâmetros que impactam o corpo hídrico na região de Ponta Grossa.

As doze campanhas de amostragem de águas do Rio Tibagi, na região de Ponta Grossa, mostraram que o grau de deterioração da qualidade das águas a jusante do distrito industrial de Ponta Grossa é mais acentuado por fontes pontuais e difusas. Foram observados valores superiores das principais variáveis ambientais que compõem o índice de qualidade das águas.

A análise de componentes principais permitiu verificar que o aporte de fontes difusas impacta o Rio nos 3 pontos amostrados, de forma mais acentuada na região industrial, elevando parâmetros ambientais, como coliformes fecais, cloreto, DBO, nitrogênio total e NTK. No período de menor pluviometria, registrou-se a elevação da taxa de oxigenação das águas do Rio Tibagi a montante e jusante da cidade, comprovando que fontes pontuais não comprometem o rio nestes pontos. Por outro lado, fontes pontuais associadas a efluentes industriais foram as principais fontes de elevação da concentração de amônia total e de redução de oxigênio dissolvido na região estudada. Este fato evidencia a necessidade de uma avaliação específica da concentração de amônia total no monitoramento realizado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) em efluentes industriais na região, principalmente no período de menor precipitação mensal. Este parâmetro é de extrema importância para a preservação da vida aquática, cuja exigência é preconizada para rios de classe II.

Os resultados obtidos revelam que as cargas residuais sofrem atenuação durante o percurso do Rio, principalmente em função do aporte de afluentes não impactados. Esta constatação levanta algumas dúvidas sobre a adequação do monitoramento realizado há 20 anos pela SUDERHSA, na estação Uvaia (TI01- 6444400), situada a 36 km a jusante da cidade de Ponta Grossa. De acordo com antecedentes da SUDERHSA, nessa região o rio se encontra moderadamente comprometido, entretanto, as coletas neste período passaram a ser anuais, enquanto que o último dado divulgado de IQA remonta ao ano de 2003.

A principal contribuição deste trabalho foi sinalizar aos gestores municipais, estaduais e federais sobre a atual situação do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa, servindo assim de subsídio para o planejamento de um desenvolvimento sustentado na região.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Tabela 1S contendo os resultados dos parâmetros hidrogeológicos monitorados nos 3 pontos de coleta, no corpo hídrico do Rio Tibagi, no período de outubro de 2005 a setembro de 2006 está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito.

REFERÊNCIAS

1. Mota, S.; *Preservação e conservação de recursos hídricos*, ABES: Rio de Janeiro, 1995.
2. Bunce, N.; *Environmental Chemistry*, 2nd ed., Wuerz: Winnipeg, 1994.
3. Tundisi, J. G.; *Água no século XXI: Enfrentando a escassez*, Rima: São Carlos, 2003.
4. Hines, J. R.; Ward, R. C.; Loftis, J. C.; *Water Quality Monitoring*, International Institute for Environmental Engineering: São Paulo, 1990.
5. Luca, S. J.; Prates, S.; Sampaio, A.; Kotlar, M.; Cantelli, M. D.; *Anais do 3º Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Gramado, Brasil, 1996.
6. <http://epa.gov/owon/nps/facts/point1.htm>, acessada em Maio 2006.
7. APHA-AWWA-WEF; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Amer. Public. Health Assoc: Washington DC, 1998.
8. Aruga, R.; Negro, G.; Ostacoli, G.; *Fresenius J. Anal.* **1993**, 346, 968.
9. Johnson, R. A.; *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 4th ed., Prentice-Hall: Upper Saddle River, 1998.
10. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA); *Qualidade das Águas Interiores do Estado do Paraná 1987-1995*, Curitiba, 1997.
11. <http://hidricos.mg.gov.br/ufparana>, acessada em Junho 2005.
12. <http://pr.gov.br/meioambiente/riotibagi>, acessada em Agosto de 2007.
13. Stipp, N. A. F.; Oliveira, J. de.; *A poluição industrial*. Em *Macrozoneamento ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi (PR)*; Stipp, N. A. F., ed.; UEL: Londrina, 2000.
14. Margulis, S.; *Meio Ambiente: Aspectos Técnicos e Econômicos*, 2^a ed., PNDU: Brasília, 1996.
15. Ferreira, M. M. C.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 724.
16. Vega, M.; Pardo, J.; Barrado, E.; Debán, N.; *Water Res.* **1998**, 32, 3581.
17. Morales, M. M.; Marti, P.; Liops, A.; Campos, S.; Sagrado, S.; *Water Res.* **1999**, 16, 1523.
18. Perona, E. B.; Mateio, P.; *Sci. Total Environ.* **1999**, 241, 75.
19. Marten, H.; Naes, T.; *Multivariate Calibration*, John Wiley and Sons: Chichester, 1991.
20. Novotny, V.; *Water Environ. Res.* **1991**, 212, 60.
21. Resolução CONAMA nº 357, <http://mma.gov.br/port/conama>, acessada em Abril 2006.
22. Silva, G. S.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 689.